

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**No title available.**

Patent Number: DE19808385

Publication date: 1999-09-02

Inventor(s): HENKELMANN JOCHEM (DE); KAIBEL GERD (DE); RUETTER HEINZ (DE);  
BOETTCHER ARND (DE); BROECKER FRANZ JOSEF (DE)

Applicant(s):: BASF AG (DE)

Requested  
Patent: ☐ DE19808385Application  
Number: DE19981008385 19980227Priority Number  
(s): DE19981008385 19980227IPC C01B15/023 ; B01J8/22 ; B01J8/24 ; B01J8/34 ; B01J10/00 ; B01J19/32 ; C07C39/12 ;  
Classification: C07C37/06EC C07C37/07, B01J8/00F, B01J8/00J8, B01J8/06, B01J8/06H, B01J8/18K4, B01J8/20,  
Classification: B01J8/22, B01J8/22D4, B01J8/34, B01J19/24D4, B01J19/24J4, C01B15/023Equivalents: ☐ EP1056682 (WO9943611), ☐ WO9943611**Abstract**

The invention relates to a method for suspension hydrogenation of an anthraquinone compound of a mixture comprised of two or more anthraquinone compounds in a reactor containing the working solution and the one additional gas phase which contains hydrogen. At least one catalyst is suspended in said working solution. The working solution and the gas phase are at least partially fed into the reactor through a device with openings or channels whose hydraulic diameter is between 0.5 and 20 mm, preferably between 1 and 10 mm, and more preferably between 1 and 3 mm.

Data supplied from the esp@cenet database - I2





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑩ DE 198 08 385 A 1

⑦① Aktenzeichen: 198 08 385.8  
⑦② Anmeldetag: 27. 2. 98  
⑦③ Offenlegungstag: 2. 9. 99

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 01 B 15/023  
B 01 J 8/22  
B 01 J 8/24  
B 01 J 8/34  
B 01 J 10/00  
B 01 J 19/32  
C 07 C 39/12  
C 07 C 37/06

DE 198 08 385 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦② Erfinder:  
Böttcher, Arnd, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Henkelmann, Jochem, Dr., 68165 Mannheim, DE;  
Bröcker, Franz Josef, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE;  
Kaibel, Gerd, Dr., 68623 Lampertheim, DE; Rütter,  
Heinz, Dr., 67126 Hochdorf-Assenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Suspensionshydrierung einer Anthrachinon-Verbindung in einem speziellen Reaktor zur Herstellung von Wasserstoffperoxid
- ⑤⑦ Verfahren zur Suspensionshydrierung einer Anthrachinon-Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon in einem Reaktor, der die Arbeitslösung enthält, in der mindestens ein Katalysator suspendiert ist, und der zusätzlich eine Wasserstoff enthaltende Gasphase enthält, wobei die Arbeitslösung und die Gasphase zumindest teilweise durch eine Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen in dem Reaktor geführt werden, deren hydraulischer Durchmesser 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, beträgt.

DE 198 08 385 A 1

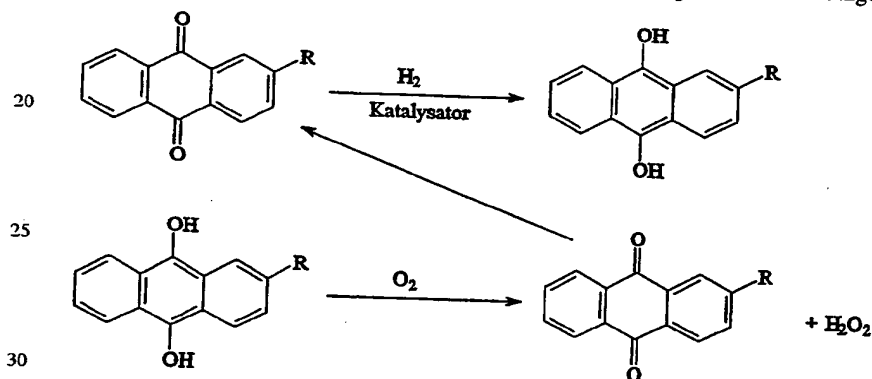
## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Suspensionshydrierung von Anthrachinon-Verbindungen in einem speziellen Reaktor zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren. Bei dem erfindungs-  
 gemäßen Hydrierverfahren wird eine Anthrachinon-Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einem  
 Suspensionskatalysator und einer Wasserstoff enthaltenden Gasphase in einem speziellen Reaktor, wie er in der DE-A  
 196 11 976 ausführlich beschrieben wird, in Kontakt gebracht. Dieser spezielle Reaktor enthält Vorrichtungen mit Öff-  
 nungen oder Kanälen, die einen bestimmten hydraulischen Durchmesser besitzen.

Nach dem sogenannten Anthrachinon-Verfahren wird praktisch die gesamte Menge des weltweit produzierten Wasser-  
 stoffperoxids (> 2 Mio t/a) hergestellt.

Das Verfahren beruht auf der katalytischen Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung zur entsprechenden Anthra-  
 hydrochinon-Verbindung, nachfolgender Umsetzung derselben mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid  
 und anschließender Abtrennung des gebildeten Wasserstoffperoxids durch Extraktion. Der Katalysezyklus wird durch  
 erneute Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung geschlossen.

Einen Überblick über die prinzipiellen Reaktionsabläufe gibt das unten dargestellte Schema:



Dabei werden die verwendeten Anthrachinon-Verbindungen in der Regel in einem Gemisch mehrerer organischer Lö-  
 sungsmittel gelöst. Die resultierende Lösung wird als Arbeitslösung bezeichnet. Diese Arbeitslösung wird beim Anthra-  
 chinon-Verfahren in der Regel kontinuierlich durch die oben beschriebenen Stufen des Verfahrens geführt.

Einen Überblick über das Anthrachinon-Verfahren gibt Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Bd.  
 A13, S. 447-456.

Eine besonders wichtige Stufe des Anthrachinon-Verfahrens stellt die Hydrierstufe dar, in der die in der Arbeitslösung  
 enthaltene Anthrachinon-Verbindung in Gegenwart eines Katalysators zur entsprechenden Anthrahydrochinon-Verbin-  
 dung hydriert wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft diese Hydrierstufe des Anthrachinonverfahrens.

Diese katalytische Hydrierung kann in Suspension oder im Festbett in unterschiedlichen Reaktortypen erfolgen. Der  
 Stand der Technik wird z. B. ausführlich in EP 0 672 617 gewürdigt.

In einem Festbettverfahren werden die Wasserstoff enthaltende Gasphase und die Arbeitslösung im Gleich- und Ge-  
 genstrom durch einen Reaktor geleitet, der mit einem Edelmetall-belegten, geträgerten Katalysator gefüllt ist. Der ver-  
 wendete Katalysator verliert im Laufe der Zeit an Aktivität und muß daher regeneriert oder ersetzt werden. Hierfür muß  
 der Festbettkatalysator zunächst aus dem Reaktor ausgebaut werden und neuer bzw. regenerierter Katalysator eingebaut  
 werden. Dies ist sehr zeitraubend und teuer.

Die Hydrierstufe wird daher industriell vornehmlich in Suspensionsfahrweise durchgeführt, da einem Nachlassen der  
 Aktivität des Katalysators durch kontinuierliches Ein- und Ausschleusen desselben begegnet werden kann.

Die Suspensionshydrierung erfolgt in ihrer allgemeinsten Form in einem Reaktor, der die Arbeitslösung enthält, in der  
 mindestens ein Katalysator suspendiert ist und der zusätzlich eine Wasserstoff enthaltende Gasphase enthält.

Die Technologie für Suspensionsreaktoren allgemein ist in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auf-  
 lage, Band 3, S. 494-518, ausführlich beschrieben.

Einige Reaktoren, die für die Suspensionshydrierung von Anthrachinon-Verbindungen eingesetzt werden sind in ULL-  
 mann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, S. 700-702 beschrieben. Hierunter befinden sich  
 Rührkessel-, Blasensäulen und Fließbettreaktoren.

Als Katalysatoren für die Suspensionshydrierung von Anthrachinon-Verbindungen werden entweder Suspensionska-  
 talysatoren oder Trägersuspensionskatalysatoren eingesetzt. Bei den letzteren befindet sich eine Metallschicht auf einem  
 Trägerteilchen. Trägersuspensionskatalysatoren haben den Vorteil, daß die Teilchendurchmesser von 0,06 bis 0,15 mm  
 die Rückführung des Katalysators in den Reaktor gegenüber nicht-geträgerten Suspensionskatalysatoren vereinfachen.  
 Außerdem sind sie im allgemeinen hinsichtlich ihrer Aktivität unempfindlicher gegen thermische Belastung und Giftein-  
 wirkung als reine Katalysatoren.

Die Suspensionshydrierung einer Anthrachinon-Verbindung unter Verwendung eines Schlaufenreaktors mit Palla-  
 dium-Mohr als Katalysator wird in der US 4 428 923 beschrieben.

In der DE-PS 938 252 erfolgt die Hydrierung der Anthrachinon-Verbindung in einer Blasensäule, die Rohreinbauten  
 enthält, in welchen es durch die Einleitung von Wasserstoff in den unteren Teil eines jeden Rohres zu einer Aufwärtsströ-  
 mung der Arbeitslösung in den Rohren kommt. Als Katalysator wird ein Palladium-Trägersuspensionskatalysator (z. B.  
 2% Pd auf aktivem Aluminiumoxid) eingesetzt.

Grundproblem von Suspensionsreaktionen ist die ausreichende Kontaktierung der Reaktionsedukte durch die Katalysatorpartikel, die in der Flüssigphase suspendiert sind.

Suspensionsreaktoren benötigen die Zufuhr mechanischer Energie, die beispielsweise durch Rührwerke, Düsen oder aufsteigende Gasblasen eingebracht wird, um die Feststoffteilchen zu suspendieren. Eine Erhöhung dieser mechanischen Energiezufuhr über den zur Suspendierung erforderlichen Betrag hinaus, führt aber zu keiner nennenswerten Verbesserung des Stoffübergangs zwischen der Flüssigkeit und den suspendierten Feststoffteilchen, da die erzielbare Relativgeschwindigkeit die Sedimentationsgeschwindigkeit nur unwesentlich übertrifft.

Entscheidend für das wirtschaftliche Betreiben eines Anthrachinonverfahrens ist eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute in der Hydrierstufe.

Die Raum-Zeit-Ausbeute ist die auf die Einheit des Katalysatorvolumens und die Zeiteinheit bezogene Menge an gebildetem Produkt.

Mit den bislang gemäß des Standes der Technik verwendeten Reaktoren für die Suspensionshydrierung von Anthrachinon-Verbindungen zur Herstellung von Wasserstoffperoxid war es nicht immer möglich, ausreichend hohe Raum-Zeit-Ausbeuten zu erreichen.

Somit ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Suspensionshydrierung einer Anthrachinon-Verbindung unter Verwendung eines bislang noch nicht für diese Hydrierung eingesetzten Reaktors bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch die das in den Ansprüchen beschriebene Verfahren gelöst. Bei diesem Verfahren zur Durchführung der Suspensionshydrierung einer Anthrachinon-Verbindungen oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon in einem Reaktor, der die Arbeitslösung enthält, in der mindestens ein Katalysator suspendiert ist, und der zusätzlich eine Wasserstoff enthaltende Gasphase enthält, werden die Arbeitslösung und die Gasphase zumindest teilweise, d. h. mit einem Teil ihres Volumen der auf einem Teil ihres Weges durch eine Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen in dem Reaktor geführt, deren hydraulische Durchmesser 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, beträgt.

Der hydraulische Durchmesser ist als Quotient des 4fachen Querschnitts der Öffnung und deren Umfang definiert.

Die Wahl der im Einzelfall idealen Kanalbreite hängt vor allem von der Viskosität der hindurchgeleiteten Flüssigkeit, der Größe der suspendierten Teilchen und der Art der Gasphase ab. Die Kanalbreiten müssen umso größer sein, je viskoser die Flüssigkeit ist. Bei Flüssigkeiten mit dynamischen Viskositäten zwischen  $10 \times 10^{-5}$  und  $200 \times 10^{-5}$  Ns/m<sup>2</sup> sind hydraulische Durchmesser im Bereich von 1 bis 4,5 mm optimal.

Hierbei werden höhere Raum-Zeit-Ausbeuten als in konventionellen Reaktoren zur Suspensionshydrierung von Anthrachinon-Verbindungen erhalten.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Hydrierstufe im allgemeinen bei einer Temperatur von ungefähr 20 bis 120°C, vorzugsweise ungefähr 30 bis 80°C, durchgeführt. Die dabei verwendeten Drücke liegen in der Regel bei ungefähr 1 bis ungefähr 20 bar, vorzugsweise ungefähr 2 bis 10 bar.

Zur Hydrierung kann entweder reiner Wasserstoff oder ein Wasserstoff enthaltendes Gas verwendet werden.

Dabei wird im allgemeinen die Hydrierung bis zu einem Umsatz von ungefähr 50 bis 70% durchgeführt, um eine möglichst hohe Selektivität von im allgemeinen > 90%, vorzugsweise > 95% zu erreichen.

Der Begriff "Anthrachinon-Verbindung" umfaßt prinzipiell alle Anthrachinon-Verbindungen sowie die entsprechenden Tetrahydroanthrachinon-Verbindungen, die für das Anthrachinon-Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid eingesetzt werden können. Anthrachinon-Verbindungen die bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden sind 2-Alkylanthrachinone, wie z. B. 2-Ethyl-, 2-tert.-Butyl-, 2-Amyl-, 2-Methyl-, 2-Butyl-, 2-Isopropyl-, 2-sec.-Butyl-, 2-sec.-Amylanthrachinon, sowie Polyalkylanthrachinone, wie z. B. 1,3-Diethylanthrachinon, 2,3-Dimethylantrachinon, 1,4-Dimethylantrachinon, 2,7-Dimethylantrachinon, sowie die entsprechenden Tetrahydroanthrachinon-Verbindungen, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt.

Als Lösungsmittel lassen sich alle aus dem Stand der Technik bekannten Lösungsmittel für Anthrachinon- bzw. Anthrahydrochinon-Verbindungen einsetzen. Dabei sind Gemische aus zwei oder mehr Lösungsmittelkomponenten bevorzugt, da derartige Lösungsmittelgemische am ehesten den unterschiedlichen Lösungseigenschaften von Anthrachinon- und Anthrahydrochinon-Verbindung Rechnung tragen. Beispielfhaft zu nennen sind u. a. Gemische aus Methyl-naphthalin und Nonylalkohol, Methyl-naphthalin und Tetrabutylharnstoff, polyalkyliertem Benzol und Alkylphosphaten oder Methyl-naphthalin, Tetrabutylharnstoff und Alkylphosphaten zu nennen.

Als Katalysatoren können alle aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren eingesetzt werden, die für Suspensionsfahrweise geeignet sind, wie z. B. Raney-Nickel oder Pd-Mohr. Man unterscheidet zwischen nicht-geträgerte Katalysatoren und geträgerten Katalysatoren. Als Katalysatoren kommen Metalle, vorzugsweise Edelmetalle zum Einsatz. Nicht-geträgerte Katalysatoren, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, sind alle Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems. Vorzugsweise werden Platin, Rhodium, Palladium, Cobalt, Nickel oder Ruthenium oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei insbesondere Ruthenium als Katalysator verwendet werden kann. Unter den ebenfalls als nicht-geträgerte Katalysatoren verwendbaren Metallen der I. und VII. Nebengruppe des Periodensystems, die ebenfalls allesamt prinzipiell verwendbar sind, werden vorzugsweise Kupfer und/oder Rhenium eingesetzt.

Des weiteren können Metallsalze bzw. -oxide, wie z. B. Rheniumsulfide, Kupferchromide, Zinkchromide, Nickeloxide, Molybdänoxide, Aluminiumoxide, Rheniumoxide und Zinkoxide als Katalysatoren im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Trägersuspensionskatalysatoren eingesetzt. Diese bestehen aus Trägerpartikeln die mit Metallen, bevorzugt Edelmetallen, beschichtet sind. Aktivmetalle, die für solche Kontakte eingesetzt werden können sind prinzipiell alle Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems. Vorzugsweise werden als Aktivmetalle Platin, Rhodium, Palladium, Cobalt, Nickel oder Ruthenium oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei insbesondere Ruthenium als Aktivmetall verwendet wird. Unter den ebenfalls verwendbaren Metallen der I. und VII. Nebengruppe des Periodensystems, die ebenfalls allesamt prinzipiell verwendbar sind, werden vorzugsweise Kupfer und/oder Rhenium eingesetzt.

Obwohl prinzipiell alle bei der Katalysatorherstellung bekannten Trägermaterialien eingesetzt werden können, werden vorzugsweise Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Bariumsulfat oder deren Gemische, weiter bevorzugt Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid, eingesetzt.

Der Gehalt des Aktivmetalls beträgt bei den verwendeten Trägersuspensionskatalysatoren im allgemeinen ungefähr 0,01 bis ungefähr 30 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.-% und insbesondere ungefähr 0,1 bis 5 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des verwendeten Katalysators.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren führen die Katalysatorpartikel gegenüber der Flüssigphase eine verstärkte Relativbewegung aus, weil sie in den engen Öffnungen und Kanälen eine Abbremsung gegenüber der umgebenden Arbeitslösung erfahren. Diese Abbremsung kann durch Kollisionen mit den Kanalwandungen ebenso verursacht werden wie durch kurzes Festhalten der Teilchen an rauen Wandflächen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können suspendierte Katalysatorpartikel mit einer mittleren Korngröße von 0,0001 bis 2 mm, besonders bevorzugt von 0,001 bis 0,1 mm, weiter bevorzugt von 0,005 bis 0,05 mm, verwendet werden. Diese Partikel führen mit ihrer hohen volumenbezogenen Oberfläche zu guten Resultaten, denn sie können infolge der Durchleitung durch die engen Einbauten Relativbewegungen gegenüber der Arbeitslösung ausführen. Im Ergebnis können deutlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden. Dabei zeigte sich im Versuch, daß bereits geringe Relativbewegungen der Katalysatorpartikel bzw. eine Abbremsung eines nur kleinen Teils der Katalysatorpartikel zu einer Beschleunigung der Reaktion führen.

Die Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen innerhalb des Reaktors zur Durchführung der Eduktphase kann in einer Schüttung, einem Gestrück, einer offenzelligen Schaumstruktur, vorzugsweise aus Kunststoff (z. B. Polyurethan oder Melaminharze) oder Keramik, oder einem Packungselement, wie es grundsätzlich, d. h. seiner geometrischen Form nach, bereits aus der Destillations- oder Extraktionstechnik bekannt ist, bestehen. Derartige Packungselemente, die den Vorteil eines geringen Druckverlusts bieten, sind zum Beispiel Drahtgewebepackungen der Bauart Montz A3 und Sulzer BX, DX und IX. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens haben die Packungen jedoch grundsätzlich einen wesentlich, regelmäßig um den Faktor 2 bis 10 kleineren hydraulischen Durchmesser als vergleichbare Einbauten im Bereich der Destillations- oder Extraktionstechnik. Drahtgewebepackungen sind besonders vorteilhaft. Das beruht vermutlich darauf, daß ein Teil der Suspension nicht den gebildeten Kanälen folgt, sondern durch das Gewebe hindurchtritt. Statt Gewebepackungen können aber im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch Packungen aus anderen gewebten, gewirkten oder gefilzten flüssigkeitsdurchlässigen Materialien verwendet werden. Bei weiteren geeigneten Packungen werden ebene Bleche, bevorzugt ohne Perforationen oder andere größere Öffnungen, eingesetzt, beispielsweise zum Beispiel Packungen des Typs Montz B1 oder Sulzer Mellapak. Vorteilhaft sind auch Packungen aus Streckmetall, chend klein gehalten werden. Entscheidend für die Eignung einer Packung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist nicht deren Geometrie, sondern die für die Stromführung entstehenden Öffnungsgrößen bzw. Kanalbreiten in der Packung.

Bevorzugt wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Arbeitslösung und die Gasphase durch Öffnungen oder Kanäle geführt, deren Wandmaterialien Oberflächenrauigkeiten im Bereich des 0,1- bis 10fachen, vorzugsweise des 0,5- bis 5fachen, der mittleren Korngröße der suspendierten Katalysatorpartikel aufweisen. Die Aufrauhung der Öffnungen bzw. Kanalwände bewirkt eine besonders gute Abbremsung und damit Relativbewegung der suspendierten Katalysatorpartikel. Diese werden an den Wandflächen vermutlich kurz festgehalten, so daß sie erst verzögert wieder in den Flüssigkeitsstrom eintreten. Dabei hängt die bevorzugte Rauigkeit des verwendeten Materials im Einzelfall von der Größe der suspendierten Katalysatorpartikel ab.

Ferner werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Arbeitslösung und die Wasserstoff enthaltende Gasphase bevorzugt durch Öffnungen oder Kanäle mit metallischen Wandmaterialien geführt, deren Oberflächen einen Mittenrauhwert  $R_a$  nach DIN 4768/1 von 0,001 bis 0,01 mm aufweisen. Solche metallischen Oberflächen können zum Beispiel durch thermische Behandlung von Stählen, zum Beispiel Kanthal (Werkstoff-Nr.: 1.4767), in Sauerstoffatmosphäre hergestellt werden. Wirksam im Sinne der vorliegenden Erfindung sind somit nicht nur makroskopische, sondern auch mikroskopische Rauigkeiten.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die Flüssigphase mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von etwa 50 bis 300  $m^3/m^2h$ , vorzugsweise von 150 bis 200  $m^3/m^2h$ , durch die Vorrichtung mit Öffnungen und Kanälen geführt wird. Die Leerrohrgeschwindigkeit der Gasphase beträgt vorzugsweise 0,15 bis 8,5 cm/s, besonders bevorzugt 2,5 bis 5,5 cm/s.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Der Reaktor in welchen erfindungsgemäß die Hydrierung der Anthrachinon-Verbindungen erfolgt, umfaßt alle aus dem Stand der Technik für Suspensionsreaktionen bekannten Reaktorbauformen wie z. B. Strahldüsenreaktoren, Blasensäulen, Fließbettreaktoren, Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren und Rührbehälter. Bei einem Rührbehälter können die oben beschriebenen Einbauten auch direkt auf der Rührerwelle befestigt sein und zumindest teilweise die Funktion eines Rührorgans übernehmen. Sie können auch zusätzlich als Strombrecher wirken. Die oben vorgestellten Einbauten füllen – abgesehen von der Anwendung in Rührbehältern – vorzugsweise, aber nicht notwendigerweise den gesamten Reaktor aus. Der Reaktor ist vorzugsweise eine vertikal angeordnete Blasensäule, die bevorzugt im Gleichstrom von unten nach oben durchströmt wird. Eine andere bevorzugte Reaktorbauform ist ein heiz- oder kühlbarer Rohrbündelreaktor, bei dem die Einbauten in den einzelnen Rohren untergebracht sind. Dieser Reaktor wird vorzugsweise im Gleichstrom von unten nach oben durchströmt. Geeignet ist ebenso ein Rührbehälter, bei dem die Einbauten in die Strombrecher und/oder Rührorgane integriert sind.

Der Reaktor verfügt über Einrichtungen zur Zu- und Abführung der Arbeitslösung und der Gasphase. Das suspendierte Katalysatormaterial kann mit Hilfe gebräuchlicher Techniken eingebracht und wieder abgetrennt werden (Sedimentation, Zentrifugation, Kuchenfiltration, Querstromfiltration).

Die Abtrennung der suspendierten Feststoffe erfolgt nach den üblichen Trennungsvorgängen, wie zum Beispiel Kü-



chenfiltration oder Kerzenfiltration. Als besonders geeignet erwies sich bei kontinuierlicher Reaktionsführung die Querstromfiltration.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Figuren im Detail beschrieben. Dabei zeigen

**Fig. 1** Versuchsaufbau für eine diskontinuierliche Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung in einer speziellen Blasensäule

**Fig. 2** Versuchsaufbau für kontinuierliche Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung in einer speziellen Blasensäule

**Fig. 3** Versuchsaufbau für kontinuierliche Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung in einem speziellen Rohrbündelreaktor.

**Fig. 1** zeigt beispielhaft einen Versuchsaufbau mit einem diskontinuierlich betriebenen Blasensäulenreaktor 1, in dem entsprechend der vorliegenden Erfindung eine Gewebepackung 2 angeordnet ist, deren Geometrie mit der Destillationspackung Sulzer BX vergleichbar ist. Zur Durchführung der Reaktion wird zunächst die Arbeitslösung mit suspendiertem Katalysator über die Befüllleitung 3 eingebracht. Über die Anschlußleitung 4 wird die Wasserstoff enthaltende Gasphase zugefahren und in einer Mischdüse 5 mit der umgepumpten Suspension vermischt und dieses Gemisch am unteren Ende des Reaktors 1 zugefahren. Die Suspension wird über die Leitung 6 zusammen mit Gas aus dem Reaktor ausgetragen und in das Abscheidegefäß 7 geleitet. Von dort wird das Gas über einen Abgaskühler 8 geleitet und über eine Druckhaltung 9 in die Abgasleitung 10 geführt. Die Suspension gelangt aus dem Abscheidegefäß 7 über die Leitung 11 in die Pumpe 12, den Wärmetauscher 13, die Mischdüse 5 und weiter in den Reaktor 1. Nach beendeter Reaktion wird die Suspension über die Entnahmeleitung 14 abgelassen.

**Fig. 2** zeigt einen kontinuierlich betriebene Blasensäule 1 mit Packungen 2, die über die Leitungen 15 und 16 zusätzlich mit Kreisgas betrieben wird, das zusammen mit einem Wasserstoff enthaltenden Frischgas 4 über die Mischdüse 5 in die im Kreis geführte Suspension 11 eingemischt wird. Der Reaktorausstrag wird über die Leitung 6 in das Abscheidegefäß 7 gefahren, in dem die Gasphase abgeschieden und über die Leitung 15 abgeführt wird. Von dieser Gasmenge wird zur Begrenzung der Aufpegelung von gasförmigen Verunreinigungen ein Teilstrom über die Leitung 10 entnommen und die verbleibende Restmenge über die Leitung 16 wieder in den Reaktor geführt. Über die Leitung 3 wird nur flüssige Arbeitslösung eingebracht. Der suspendierte Katalysator verbleibt in dem Reaktorsystem, indem er über ein Querstromfilter 17 zurückgehalten wird und nur katalysatorfreie Flüssigkeit 14 austritt und entnommen wird.

**Fig. 3** zeigt die bei schnell verlaufenden Reaktionen mit hoher Wärmetönung bevorzugt einzusetzende Ausführungsform, bei der der Reaktor 1 die Bauform eines Rohrbündelwärmetauschers aufweist und Rohrbündel 18 besitzt, in denen Drahtgewebepackungen 2 angeordnet sind. Der in **Fig. 1** und 2 vorhandene Wärmetauscher 8 kann bei dieser Ausführungsform entfallen. Er kann beibehalten werden, um die Funktion eines Aufheizers zu Beginn der Reaktion zu übernehmen, wenn der Reaktor nur mit Kühlmittel beaufschlagt werden soll. Die Funktionen der Teile 4, 5, 6, 7, 10, 12, 14, 16 und 17 entsprechen denen in **Fig. 2**.

Die in der DE-A 196 11 976 beschriebenen weiteren Einzelheiten zum Reaktor, zur Verfahrensführung, zum Versuchsaufbau, zum verwendeten Katalysator und zu den verwendeten Packungselementen kommen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sinngemäß zur Anwendung.

Die vorliegende Erfindung soll nunmehr anhand von folgendem Beispiel näher erläutert werden:

#### BEISPIEL

Die diskontinuierliche Hydrierung von 2-Ethylanthrachinon (13%ige Lösung in Shellsol/Tetrabutylharnstoff (70 : 30)) wurde einerseits in einem herkömmlichen 1 l-Rührbehälter mit dreiflügeligem Begasungsrührer (1000 U/min), andererseits in einer mit einer Gewebepackung bestückten Blasensäule (400 mm Höhe, 40 mm Durchmesser) bei 30°C und Umgebungsdruck durchgeführt. Als Suspensionskatalysator wurden 1,5 g Pd auf Aluminiumoxid (Pd-Gehalt: 5%) verwendet. Die Menge an eingesetzter Arbeitslösung betrug in beiden Fällen 650 ml.

- Rührbehälter: Es wurde insgesamt 3 h hydriert. Nach 3 h war das eingesetzte 2-Ethylanthrachinon zu 50% zu 2-Ethylanthrahydrochinon umgesetzt (Bestimmung durch Gaschromatographie).
- Gepackte Blasensäule: Es wurde insgesamt 3 h hydriert. Nach 3 h war das eingesetzte 2-Ethylanthrachinon zu 65% zu 2-Ethylanthrahydrochinon umgesetzt (Bestimmung durch Gaschromatographie).

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Suspensionshydrierung einer Anthrachinon-Verbindung oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon in einem Reaktor, der die Arbeitslösung enthält, in der mindestens ein Katalysator suspendiert ist, und der zusätzlich eine Wasserstoff enthaltende Gasphase enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Arbeitslösung und die Gasphase zumindest teilweise durch eine Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen in dem Reaktor geführt werden, deren hydraulischer Durchmesser 0,5 bis 20 mm, vorzugsweise 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 1 bis 3 mm, beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß suspendierte Katalysatorpartikel mit einer mittleren Korngröße von 0,0001 bis 2 nm, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 mm, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,05 mm, verwendet werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen eine Schüttung, ein Gestrick, eine offenzellige Schaumstruktur oder ein Packungselement verwendet wird.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Arbeitslösung und die Gasphase zumindest teilweise durch Öffnungen oder Kanäle geführt werden, deren Wandmaterialien Oberflächenrauigkeiten im Bereich des 0,1- bis 10fachen, vorzugsweise des 0,5- bis 5fachen der mittleren Korngröße der suspendierten Katalysatorpartikel aufweisen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitslösung und die Gasphase durch Öffnungen oder Kanäle mit metallischen Wandmaterialien geführt werden, deren Oberflächen einen Mittenrauhwert Ra nach DIN 4768/1 von 0,001 bis 0,01 aufweisen.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitslösung mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 50 bis 300 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, vorzugsweise von 150 bis 200 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, und die Gasphase mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von vorzugsweise 0,15 bis 8,5 cm/s, besonders bevorzugt von 2,5 bis 5,5 cm/s, durch die Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor eine, vorzugsweise vertikal stehend angeordnete, Blasensäule ist, die bevorzugt im Gleichstrom von unten nach oben durchströmt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor ein heiz- oder kühlbarer Rohrbündelreaktor ist, wobei die Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen in den einzelnen Rohren angebracht ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor ein Rührbehälter ist und die Vorrichtung mit den Öffnungen oder Kanälen in die Strombrecher und/oder die Rührorgane integriert ist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei als Katalysator ein geträgerter Suspensionskatalysator verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der geträgerte Suspensionskatalysator mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems beschichtet ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

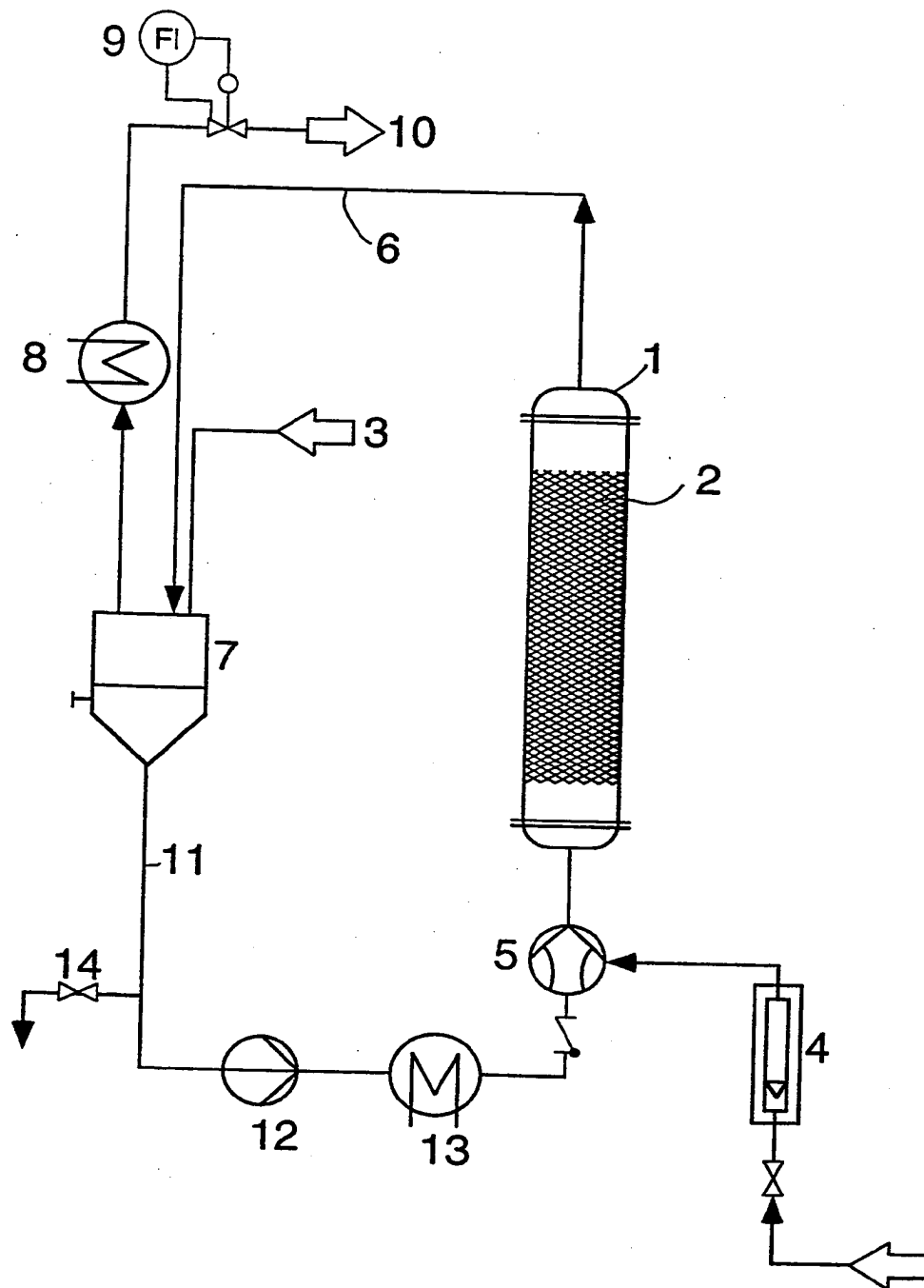


FIG.1

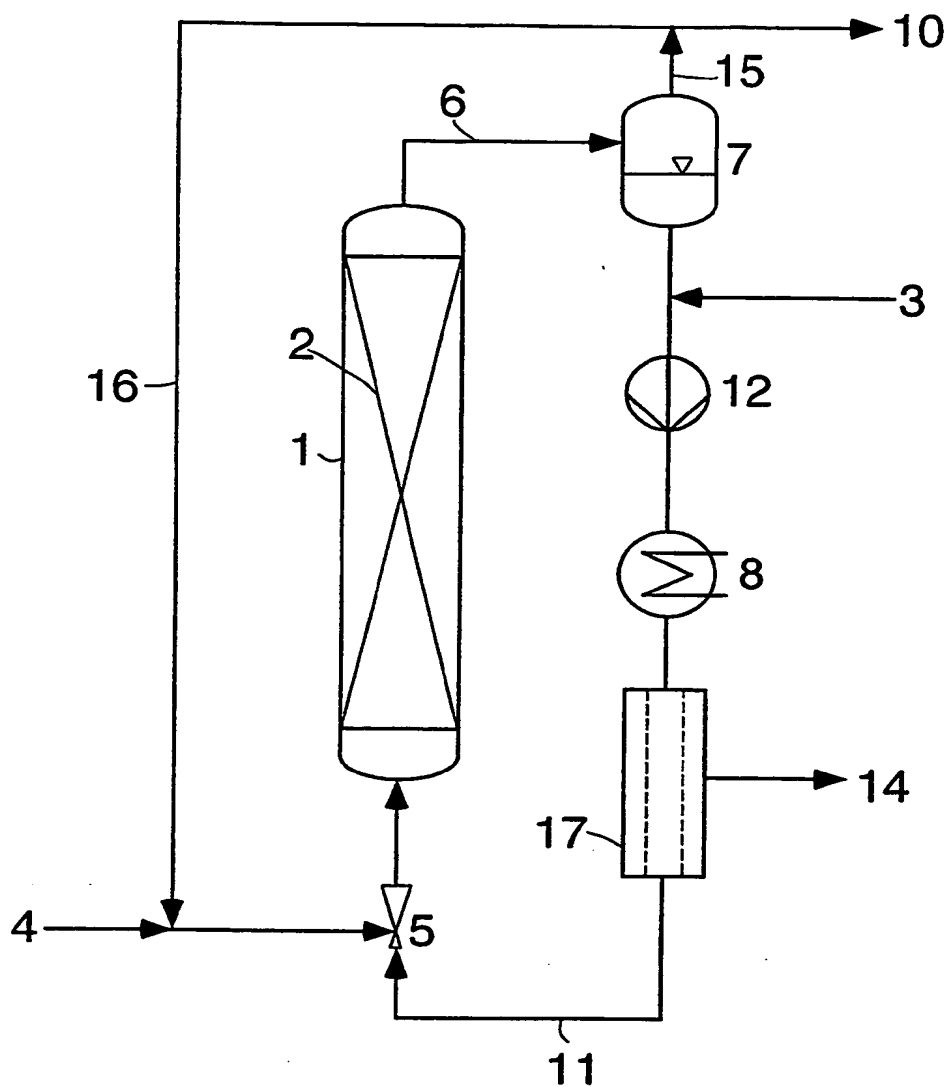


FIG.2

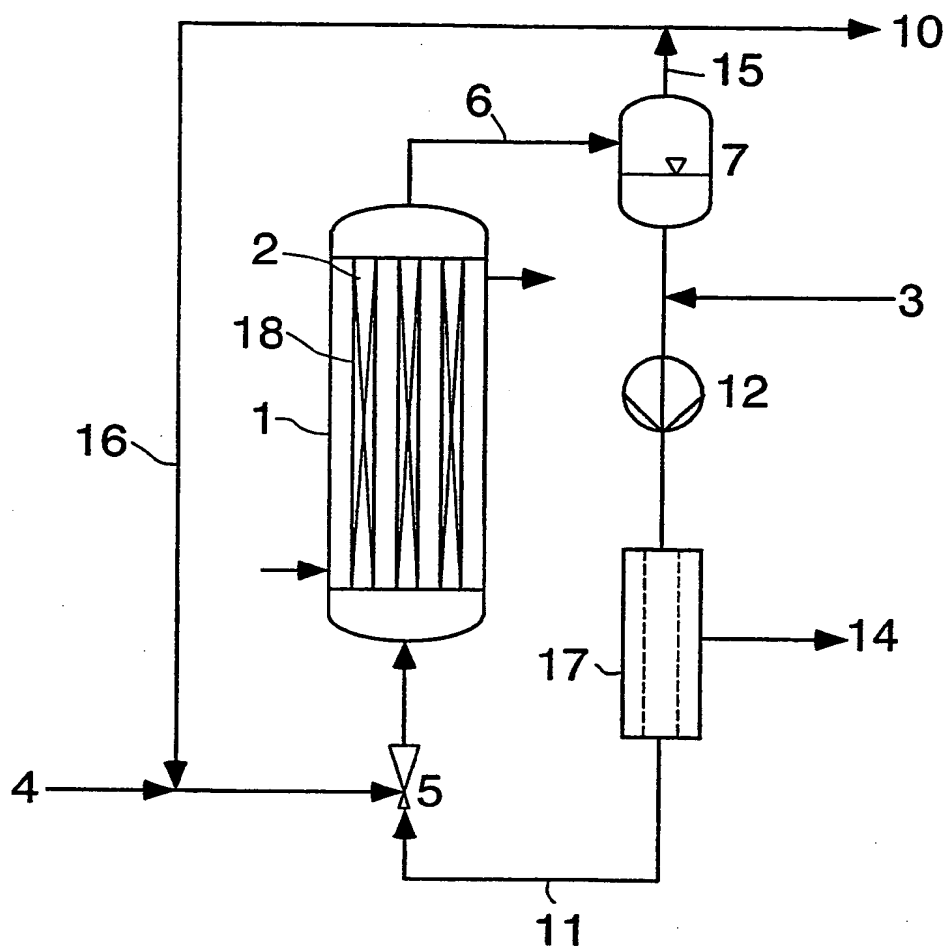


FIG.3